

JP57-164199A (Translation-in-part)

Title of the invention:

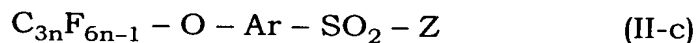
FLUORINE-CONTAINING SURFACTANT AND PREPARATION  
PROCESS OF SAME

Application No.: 41424/1982

Publication date: October 8, 1982

Claims

1. A fluorine-containing surfactant represented by the formula:

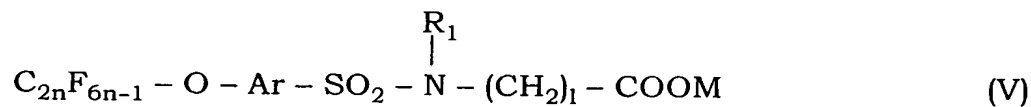


wherein Ar is an aromatic group which may have a substituent; n is an integer of from 1 to 3; Z is OM, in which M is hydrogen or a salt, or a group represented by the formula:

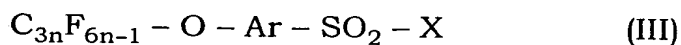


wherein R<sub>1</sub> is hydrogen or a lower alkyl group; 1 is an integer of from 1 to 6; M is as defined above.

2. A process for preparing the fluorine-containing surfactant of Claim 1 which is represented by the formula:



wherein Ar, R<sub>1</sub>, M, n and l are as defined above, and is prepared by reacting a compound represented by the formula:



wherein X is chlorine or bromine, Ar and n are as defined above, with a compound represented by the formula:



wherein M is as defined above or a salt thereof, R<sub>1</sub> and l are as defined above.

3. A process for preparing the fluorine-containing surfactant of Claim 1 which is obtained by sulfonation of a compound represented by the formula:



wherein Ar and n are as defined above.

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—164199

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 11 D 1/00

識別記号

庁内整理番号  
7419—4H

④ 公開 昭和57年(1982)10月8日

発明の数 3  
審査請求 有

(全 5 頁)

⑭ 含フッ素界面活性剤およびその製法

⑯ 発明者 三上 太平

大阪市長居町東7丁目8番地

⑰ 特 願 昭57—41424

⑯ 発明者 隈元 茂

⑱ 出 願 昭49(1974)7月17日

尼崎市南武庫之荘2丁目34番地  
13号立花寮

⑲ 特 願 昭49—82660の分割

⑳ 発明者 水野 哲也

㉑ 出 願 人 株式会社ネオス

尼崎市上の島北カリカエ67

神戸市中央区加納町6丁目2番  
1号

㉒ 発明者 中村 誠一

西宮市小曾根町4丁目2—5

㉒ 代理人 弁理士 青山 葆 外1名

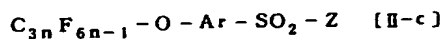
明 細 書

1. 発明の名称

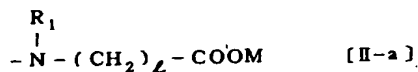
含フッ素界面活性剤およびその製法

2. 特許請求の範囲

1. 一般式：



〔式中、Arは置換基を有することもある芳香族基、nは1～3の整数、ZはOM（式中、Mは水素または塩を示す）または一般式：



（式中、R<sub>1</sub>は水素または低級アルキル基、Lは1～6の整数、Mは前記と同意義）で表わされる基。〕

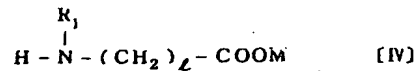
で示される含フッ素界面活性剤。

2. 一般式：



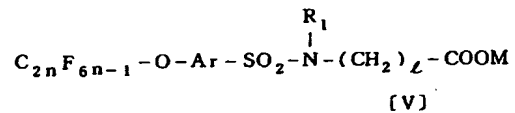
〔式中、Xは塩素または臭素、Ar、nは前記と同意義。〕

で示される化合物と、一般式：



〔式中、Mは前記と同意義、もしくはそれらの塩、R<sub>1</sub>、Lは前記と同意義。〕

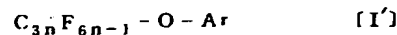
で示される化合物とを反応させる一般式：



〔式中、Ar、R<sub>1</sub>、M、nおよびLは前記と同意義。〕

で示される特許請求の範囲1に記載の含フッ素界面活性剤の製造法。

3. 一般式：



〔式中、Arおよびnは前記と同意義〕

で示される化合物をスルホン化することにより得られる特許請求の範囲1に記載の含フッ素界面活性剤の製造法。

2. 発明の詳細な説明

本発明は新規な含フッ素界面活性剤およびその

製造法に関する。更に詳しくはヘキサフルオロプロペンオリゴマーとヒドロキシ基を少なくとも1つ以上有する芳香族化合物との反応によつて得られる新規な化合物パーフルオロアルケニルアリールエーテルに親水性を有する基を反応させて得られる含フッ素界面活性剤に関する。

従来、代表的な含フッ素界面活性剤としては、電解フッ素化によつて得られるパーフルオロカルボニルフルオライド( $C_7F_{15}COF$ )およびパーフルオロスルホンフルオライド( $C_8F_{17}SOF$ )などを出発原料とした様々な誘導体が市販されているが、界面活性剤として有用なこれらの炭素数6以上のものは収率が極端に悪く、そのため非常に高価となるため、優れた特性にもかかわらず、使用が限定されている。

またメタノールとテトラフルオロエチレンのテロメリ化によつて得られる $\omega$ -H-パーフルオロアルコール( $H(CF_2CF_2)_nCH_2OH$ )を出発原料にするものやパーフルオロアイオダイド(RFI、但しRfは炭素数5以上のもの)などを出発原料

とするものなども知られているが、前者は末端に水素を有するために含フッ素系の界面活性剤としての特性が減少してしまう欠点がある。また後者も反応が複雑でそのものの自体の収率とともに目的物の誘導体も収率が好ましくない。

更に、テトラフルオロエチレンオリゴマーを出発原料にしたものもあるが、この方法は原料であるテトラフルオロエチレンがきわめて重合しやすいので取扱いが難かしく、またオリゴマーも重合度を調整してもなお低重合度のものから比較的高分子のワックス状のものまで一部生成するため、界面活性剤として有用な炭素数のオリゴマーの収率が悪い欠点がある。

本発明者らは、先にヘキサフルオロプロペンもしくはそのオリゴマーとヒドロキシ基を少なくとも1つ以上有する芳香族化合物との反応によりパーフルオロアルケニルアリールエーテル類が収率よく得られる発明をした。それに伴い、パーフルオロアルケニルアリールエーテルから誘導される含フッ素界面活性剤に関し、研究を重ねた結果、

本発明をなすに到つた。

特に本発明に基づく含フッ素界面活性剤は、炭化水素系の界面活性剤に比較して、優れた表面張力の低下能を示し、耐化学薬品性、耐熱性が優れている。特に、炭化水素系界面活性剤では得られない撥油性、離型性、油の再付着防止作用、泡の安定化作用等、特殊な性能を有している。したがつて、これらの性能を利用した撥油性、離型剤、防汚剤、防曇剤、浮遊油回収剤、起泡剤、泡安定剤、脱脂洗浄剤等の用途がある。その他特殊性能を利用したものとして、泡消火剤、集油剤、浸透剤、エマルジョンブレイカー、染色助剤、メッキ添加剤、フッ素樹脂乳化重合用乳化剤等、極めて広汎な用途が期待し得るのである。しかも本発明に使用するパーフルオロアルケニルアリールエーテル類は、例えば特願昭49-026959号に記載されているごとく高収率で得られ、價格的にも十分実用に供し得るのである。

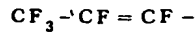
本発明の含フッ素界面活性剤の原料として用いられる一般式：



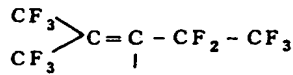
[式中、Arは置換基を有することもある芳香族基、Xは塩素、臭素、nは1~3の整数を表わす。]

で示される化合物は、ヘキサフルオロプロペンまたはそのオリゴマーとヒドロキシ基を少なくとも一以上有する芳香族化合物とから先ず、パーフルオロアルケニルアリールエーテル類を製造する。(ここにヒドロキシ基を少なくとも一以上有する芳香族化合物とは原則として一以上のヒドロキシ基をベンゼン、ナフタリン等の芳香族核上に有する芳香族炭化水素化合物であつて置換基としてアルキル基、アリール基、アシル基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基、ハロゲン基、シアノ基、スルホン酸基、活性水素を持たないアミド基を有していてもよい。また、ここで得られるパーフルオロアルケニルアリールエーテル類のパーフルオロアルケニル基の代表的構造は、NMR分析により下記の式のもので推定される。

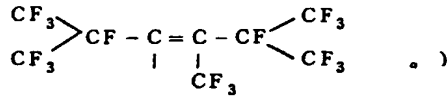
(1) パーフルオロプロベニル基:



(2) パーフルオロヘキセニル基:



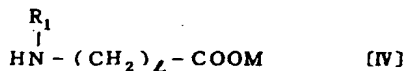
(3) パーフルオロノネニル基:



次いで、これを下記方法により化合物[III]に誘導する。

(1) パーフルオロアルケニルオキシアリールスルホンハライド類: パーフルオロアルケニルアリールエーテルとハロスルホン酸 ( $\text{X}_1\text{SO}_3\text{H}$ ; 式中、 $\text{X}_1$ はハロゲン原子を示す。主としてクロルスルホン酸が用いられる。)とを反応させる。

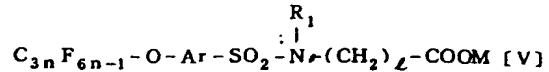
上記方法で得られる化合物[III]と一般式:



[式中、 $\text{R}_1$ は水素または低級アルキル基、 $\text{M}$ は

は水素または塩、 $L$ は1~6の整数を表わす。]

で示される化合物とを反応させて一般式:



[式中、 $\text{Ar}$ 、 $\text{R}_1$ 、 $\text{M}$ 、 $n$ および $L$ は前記と同意義。]

で示される含フッ素界面活性剤を得るには、上記一般式[IV]で表わされる化合物としてアミノ酸またはその塩もしくはそのエステル類を用い、直接または塩基特に水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウムまたは第三アミン等の存在下、水もしくは有機溶剤中で室温で反応させる。ここに用いられるアミノ酸類としては、 $N$ -置換アルキル基の炭素数5以下、アミノ酸のアルキレン基炭素数5以下が好ましいが、特にグリシン、ザルコシン、 $N$ -エチルグリシン、 $\beta$ -アラニン、 $N$ -メチル- $\beta$ -アラニン、 $N$ -エチル- $\beta$ -アラニン、 $\beta$ -アミノプロピオン酸、 $N$ -メチル- $\beta$ -アミノプロピオン酸、 $N$ -エチル- $\beta$ -アミノプロピオン酸、 $\epsilon$ -アミノカプロラクタム等が適

当である。一方、化合物[III]にアンモニアもしくはモノアルキルアミンを反応させた後、直接または金属ナトリウムの存在下でモノクロルカルボン酸塩もしくはそのエステルと反応することによつても製造することができる。生成したカルボン酸類は所望により、他の塩基で中和もしくは置換する。中和に使用する塩基としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニア、アルキルアミン、アルカノールアミン等がある。

化合物[II-c]のZがヒドロキシル基である化合物、即ちパーフルオロアルケニルアリールエーテルスルホン酸を製造するには一般式:



[式中、 $\text{Ar}$ および $n$ は前記と同意義。]

で示されるパーフルオロアルケニルアリールエーテル(特願昭49-026959号)を通常のスルホン化手段によつてスルホン化すればよく、好ましくは発煙硫酸によりスルホン化する。さらにこれを塩基で中和してもよい。


以下、実施例をあげて本発明を説明する。

#### 実施例1

$N$ -( $p$ -パーフルオロノネニルオキシベンゼンスルホン)ザルコシン塩( $\text{C}_9\text{F}_{17}\text{OC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOM}$ )の製法。

(1)  $p$ -パーフルオロノネニルオキシベンゼンスルホンクロライド( $\text{C}_9\text{F}_{17}\text{OC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$ )の製法:

$p$ -パーフルオロノネニルフェニルエーテル( $\text{C}_9\text{F}_{17}\text{OC}_6\text{H}_5$ ) 5.24 g (0.1モル)を1,1,2-トリフルオロ-1,2,2-トリクロルエタン( $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$ ) 100 mlに溶解し、クロルスルホン酸 3.5 g (0.3モル)を室温で攪拌しつつ滴下する。反応は、ガスクロマトグラフィーで、パーフルオロノネニルフェニルエーテルが検出されなくなるまで行う。約5時間を要する。反応物を大量の水で洗浄した後、溶媒を除去し、1,1,2-トリフルオロ-1,2,2-トリクロルエタン中で再結晶して白色の結晶 5.92 gを得る。収率: 95%、融点  $62 \sim 64^\circ\text{C}$ 、元素分析: F、51.90% (計算値、51.86)、赤外吸収スペクトル分析: C-

F: 7.5~9.5  $\mu$  (巾の広い吸収)、; 6.27  $\mu$ 、6.70  $\mu$ 、 $-\text{SO}_2$ : 7.2  $\mu$ 。

(2)上記(1)で得られるp-パーフルオロノネニルオキシベンゼンスルホンクロリド12.5g(0.02モル)をテトラヒドロフラン50mlに溶解し、室温攪拌下で35%ザルコシン水溶液6.3ml(0.02モル)と水酸化ナトリウム0.8g(0.02モル)を最小量の水に溶解して加え2時間反応させる。反応物を大量の希塩酸中に注ぎ、生ずる沈殿をろ取、水洗、乾燥し、アセトン中で再結晶する。白色粉末13.6g(収率98%)が得られる。赤外吸収スペクトル分析により、N-(p-パーフルオロノネニルオキシベンゼンスルホン)ザルコシンであることが確認される。これを適宜のアルカリ、例えばトリエタノールアミン、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、トリエチルアミンで中和してN-(p-パーフルオロノネニルオキシベンゼンスルホン)ザルコシン塩とする。

#### 実施例2

g(0.1モル)に発煙硫酸(80%-無水硫酸)29.4gを加え、実施例2と全く同様にして、白色粉末43.8g(収率92%)を得る。赤外吸収スペクトル分析により、p-パーフルオロヘキセニルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウムであることが確認できる。

以下、本発明で得られる含フッ素界面活性剤の一般的性質および特殊な性能に関する実施例を挙げる。

#### 実施例4

実施例2で得られるp-パーフルオロオキシベンゼンスルホン酸ナトリウムを用い、ロスマイル法による起泡力試験を行つた。界面活性剤濃度0.1%、測定温度40℃)比較試料として、アンモニウムラウリルサルフェートおよびオレイン酸ソーダを用いた。その結果を表1に示す。

p-パーフルオロノネニルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウム( $\text{p-C}_9\text{F}_{17}\text{OC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ )の製法:

パーフルオロノネニルフェニルエーテル52.4g(0.1モル)に発煙硫酸(80%-無水硫酸)29.4gを加え、室温にて攪拌しつつ5時間反応を行う。反応の終点はガスクロマトグラフィーでパーフルオロノネニルオキシベンゼンのピークの消滅をもつて確認する。反応層を水に注ぎ、水酸化ナトリウムで中和する。食塩水を加えて塩析し分取後、乾燥エチルアルコールを抽出する。白色粉末状固体56.98g(収率91%)が得られる。赤外吸収スペクトル分析によりp-パーフルオロノネニルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウムであることが確認できる。

#### 実施例8

p-パーフルオロヘキセニルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウム( $\text{p-C}_6\text{F}_{11}\text{OC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ )の製法:

パーフルオロヘキセニルフェニルエーテル87.4

表-1

界面活性剤	測定時間		起泡度(目)	
	測定時間		直後	5分後
A- $\text{RO}_3\text{Na}$			125	120
Na-ジ(2-エチルヘキシル)スルホサクシネート			180	15
ポリオキシエチレン(10モル)ノニルフェニルエーテル			125	75

表中、Aはパーフルオロノネニルオキシフェニル基を示す。

#### 実施例5

上記実施例で得られた含フッ素界面活性剤の濃度を変えて各表面張力を測定した(測定はワイルヘルミ法、温度25℃、対象ガラス板)。結果は表-2に示す。

以上の表からみられるごとく、含フッ素界面活性剤は起泡性は従来の炭化水素系界面活性剤のそれと同程度であるが、泡の持続性がよいのが特徴である。浸透力も従来の界面活性剤と同程度である。表面張力については、従来の炭化水素系界面活性剤が0.1%(重量/容量)でせいぜい30

～35 dyne/cm であるのに対し、本発明含フッ素界面活性剤では30 dyne/cm 以下である。

表 - 2

界面活性剤種類	界面活性剤濃度 (塩)	表面張力 (dyne/cm)		
		0.1	0.01	0.001
A-SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> )·CH <sub>2</sub> COOM M: K Na NH <sub>4</sub> N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>3</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>		22.8	30.0	40.0
		24.0	32.0	43.0
		25.5	35.0	47.0
		26.0	36.0	48.0
		26.5	36.0	49.0
		20.0	30.0	44.0
A-SO <sub>3</sub> Na		25.0	37.0	51.0
A'-SO <sub>3</sub> Na				
ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ		32.4		
ポリオキシエチレン(10モル)		31.0	32.0	43.0
ノニルフエニルエーテル				
Na-ジ(2-エチルヘキシル)スルホサキシネート		30.2	45.0	63.0

表中、Aは前記と同意義。A'はパーフルオロヘキセニルオキシフェニル基を表わす。

## 実施例6(撥油性試験)

実施例1で得られる含フッ素界面活性剤の0.1%(重量/容量)水溶液に木綿を浸漬し、120℃、3分間乾燥し、その上にヌジョールの油滴を落す。24時間経過しても油滴を透過しない。このような撥油性は炭化水素系界面活性剤では全くみられない特性である。

## 実施例7(油の再付着防止試験)

実施例1で得られる含フッ素界面活性剤の0.01%(重量/容量)を含み、かつ汚染油の混入している脱脂液中で金属片を洗浄する。金属片を引き上げ、肉眼で観察する。鉱物油は殆んど付着せず、油の再付着が防止されていることがわかる。炭化水素系界面活性剤では、洗浄により除去された油が再び金属片に付着し、洗浄が不完全となる。